ÜBER DIE

EINWIRKUNG VON ÆTHOXALYLCHLORID

AUF

ABKŒMMLINGE DES HARNSTOFFS UND DES GUANIDINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VORGELEGT

VON

MAX von STOJENTIN

AUS STARGARDT i. POMMERN.

FREIBURG i. B.

DRUCK DER FR. WAGNER'SCHEN BUCHDRUCKEREI.

1885.

ÜBER DIE

EINWIRKUNG VON ÆTHOXALYLCHLORID

AUF

ABKŒMMLINGE DES HARNSTOFFS UND DES GUANIDINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VORGELEGT

VON

MAX von STOJENTIN

AUS STARGARDT i. POMMERN.

FREIBURG i. B.

DRUCK DER FR. WAGNER'SCHEN BUCHDRUCKEREI.

1885.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0139

SEINEN INNIGGELIEBTEN ELTERN

IN

HERZLICHSTER DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM VERFASSER.

ÜBER DIE

EINWIRKUNG VON ÆTHOXALYLCHLORID

AUF

ABKŒMMLINGE DES HARNSTOFFS

UND DES GUANIDINS.

ÜBER DIE

EINWIRKUNG VON ÄTHOXALYLCHLORID

AUF

ABKÖMMLINGE DES HARNSTOFFS

UND DES GUANIDINS.

Zu den Versuchen, das Chlorid der Aetheroxalsäure auf (phenylirte) Abkömmlinge des Harnstoffs und Guanidins einwirken zu lassen, fühlte ich mich veranlasst, einerseits, weil gerade in dieser Richtung die Reactionsfähigkeit des Aethoxalylchlorids noch nicht untersucht worden ist, andererseits aber auch weil die wenigen, mit obigem Säurechlorid angestellten Experimente dessen Wichtigkeit für die synthetische Darstellung vieler Verbindungen zeigten. Ferner galt es festzustellen, ob das Athoxalylchlorid, wie vielfach angenommen wird, immer das Oxalsäureradikal $(C_2O_2)''$ direkt in die damit behandelten Körper einführt, oder ob es auch in anderer Weise zu wirken fähig ist.

Zuerst wies Henry[1] darauf hin, dass mittelst Aethoxalylchlorid synthetisch Oxalylverbindungen, welche der Harnsäuregruppe angehören, dargestellt werden können. Derselbe erhielt durch die Einwirkung des genannten Säurechlorids auf Harnstoff oxalursaures Aethyl. Zu demselben Resultat gelangte durch die gleiche Reaction Salomon.[2] Barbaglia und Ossikovsky suchten durch Umwandlung von Aethoxalylchlorid in das entsprechende Cyanid Mesoxalsäure darzustellen, doch gelang ihnen dieser Versuch nicht.

---

[1] Ber. Berl. chem. Ges. 9, 599.

[2] Ber. Berl. chem. Ges. 9, 376.

Weiter ist die Einwirkung des Aethoxalylchlorids auf Quecksilberdiphenyl, sowie auf Dimethylanilin studirt, wobei sich Phenylglyoxylsäure, bezw. Dimethylamidophenylglyoxylsäure bilden. Endlich liess noch Peitzsch[1] Aethoxalylchlorid auf Schwefelharnstoff einwirken und erhielt ein complicirt zusammengesetztes, schwefelhaltiges Product, über das er jedoch seitdem Weiteres nicht veröffentlicht hat.

Zur Darstellung des Aethoxalylchlorids, $\left\{\begin{matrix}CO.OC_2H_5\\CO.Cl\end{matrix}\right.$ diente die von von Richter[2] angegebene vortreffliche Methode. Man lässt längere Zeit Fünffach-Chlorphosphor auf Oxaläther, unter starkem Erwärmen am Rückflusskühler, einwirken. Die Reaction ist als beendet zu betrachten, sobald die Entwicklung von Chloräthyl vorüber ist. Der Process geht vor sich nach der Gleichung:

$$\left\{\begin{matrix}CO.OC_2H_5\\CO.OC_2H_5\end{matrix}\right. + PCl_5 = \left\{\begin{matrix}CO.OC_2H_5\\CO.Cl\end{matrix}\right. + POCl_3 + C_2H_5.Cl.$$

Vom erhaltenen Product destillirt man das Phosphoroxychlorid ab und fraktionirt die von etwa 130° an aufgefangene Flüssigkeit mehrere Male. Das zuerst übergegangene Phosphoroxychlorid muss jedoch, da es immer eine beträchtliche Menge Aethoxalylchlorid mit überreisst, zu öfteren Malen rektificirt werden. Die Ausbeute an Aethoxalylchlorid ist alsdann eine ganz vorzügliche.

Was die Haltbarkeit des genannten Säurechlorids anbetrifft, so ist dieselbe nicht so gering, als vielfach angenommen wird. In vorher wohlgetrockneten und bis an den Hals gefüllten, kleinen Flaschen (zu etwa 60 gr. Inhalt),

---

[1] Ber. Berl. chem. Ges. 7, 896.

[2] Ber. Berl. chem. Ges. 10, 2228.

welche gut verschlossen (paraffinirt und mit Blase zugebunden) waren, habe ich dasselbe fast ein Jahr lang, völlig unzersetzt, aufheben können.

I. Einwirkung von Aethoxalylchlorid auf Diphenylsulfoharnstoff.

Auf Diphenylsulfoharnstoff wirkt Aethoxalylchlorid äusserst heftig ein: Wird der erstere in trocknem Zustande angewandt, so saugt er sehr begierig das Säurechlorid auf, von welchem in Folge dessen zur Vollendung der Reaction ein bedeutender Ueberschuss nöthig wird. Man lösst daher am besten zwei Moleküle Diphenylsulfoharnstoff in Benzol und lässt, bei gelindem Erwärmen am Rückflusskühler, ein Molekül Aethoxalylchlorid hinzutropfen. Sofort tritt eine sehr energische Reaction ein. Ströme von Kohlensäure und Chloräthyl gehen fort. Kohlenoxyd konnte nicht nachgewiesen werden. Sobald die Entwicklung von Chloräthyl aufgehört hat, oder hinzugetropftes Aethoxalylchlorid keine Wirkung mehr ausübt, ist die Reaction beendet, und aus der Benzollösung, welche eine tiefgelbe Farbe angenommen hat und in Folge des in ihr befindlichen überschüssigen Säurechlorids einen äusserst heftigen Geruch aushaucht, scheiden sich bei dem Erkalten sehr verfilzt krystallisirende, haarfeine, gelbe Nädelchen aus, welche durch Thierkohle nicht entfärbt werden können. Dieselben sind löslich in sehr viel heissem absolutem Alkohol, fallen jedoch, sowie die Lösung etwas erkaltet, auf einmal teigartig wieder aus. Ferner lösen sich dieselben in Aether, nicht aber in Wasser. Mit letzterem gekocht, zersetzt sich das Produkt theilweise, was sich durch einen eigenthümlichen Geruch zu erkennen giebt. Die Verbindung schmilzt bei 231° C. [Ausbeute: 33 Grm. Diphenylsulfoharnstoff und 23 Grm. Aethoxalylchlorid gaben 40 Grm.

der neuen Substanz.] In der Mutterlauge derselben wurde Anilin nachgewiesen.

Der Körper enthält Schwefel; Chlor ist nicht eingetreten. Zur Analyse wurde das Product mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt und bei 100° bis 110° C. im Luftbad getrocknet. Bei dem Erwärmen auf höhere Temperatur tritt ein an Phenylsenföl erinnernder Geruch auf.

Analyse:

1. Angewandt 0,1118 Grm. Substanz: erhalten 10 Ccm. N. bei 18° und 758 Mm. Bar. 10,30 % N.

2. Angewandt 0,1643 Grm. Substanz; erhalten 15,00 Ccm. N. bei 20° und 755 Mm. Bar.

3. Angewandt 0,1776 Grm. Substanz: erhalten beim Verbrennen mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei 0.4188 Grm. CO_2 (entspr. 0.1142 Grm. C.) und 0,0725 Grm. H_2O (entspr. 0,0080 Grm. H).

4. Angewandt 0,2736 Grm. Substanz; erhalten beim Verbrennen mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei 0.6474 Grm. CO_2 (entspr. 0.1765 Grm. C) und 0,1141 Grm. H_2O (entsp. 0,0126 Grm. H).

5. Angewandt 0.2922 Grm. Substanz; erhalten beim Glühen mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali u. Fällen des schwefelsaur. Natr. mit Chlorbaryum 0,3434 Grm. $BaSO_4$ (entspr. 0.0471 Grm. S).

Hiernach ergiebt sich für die Verbindung die empirische Zusammensetzung:

$$C_{21}H_{17}N_3S_2O.$$

	Berechnet für $C_{21}H_{17}N_3S_2O$.		Gefunden.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{21}	= 252 =	64,45 % C.	64,30	64,51	—	—	—
H_{17}	= 17 =	4,34 % H.	4,50	4,60	—	—	—
N_3	= 42 =	10,74 % N.	—	—	10.30	10,35	—
S_2	= 64 =	16,11 % S.	—	—	—	—	16,10
O	= 16 =	4,05 % O.	—	—	—	—	—
	391	99,69					

Demgemäss ist der Process derartig vor sich gegangen, dass zwei Moleküle Diphenylsulfoharnstoff und ein Molekül Aethoxalylchlorid in Reaction treten unter Bildung des neuen

Productes $C_{21}H_{17}N_3S_2O$, wobei nebenher Chloräthyl, Kohlensäure und Anilin abgespalten werden, wie aus folgender Gleichung erhellt:

$$2\ CS\ (NH.C_6H_5)_2 + CO.OC_2H_5.COCl = C_{21}H_{17}N_3S_2O + CO_2 + C_2H_5.Cl + NH_2.C_6H_5.$$

Die Constitution des neuen Körpers, welche durch die nachfolgenden Versuche mit hinlänglicher Sicherheit festgestellt ist, lässt sich in folgender Weise deuten: Denkt man sich von zwei Molekülen Diphenylsulfoharnstoff die Elemente eines Moleküls Anilin, und zwar den Anilidrest ($NH.C_6H_5$) von dem einen, ein Atom Wasserstoff dagegen von dem anderen Molekül Diphenylsulfoharnstoff, abgespalten und an deren Stelle Carbonyl eingetreten, so resultirt eine Verbindung, die man ansehen kann, entweder als Carbonylderivat des Diphenylsulfoharnstoffs, welches im Sinne folgender Gleichung entstanden ist:

$$\left.\begin{matrix} CS.NH.C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N \Bigg\} - (C_6H_5.NH + H) + CO$$

$$\left.\begin{matrix} CS.NH.C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N \Bigg\}$$

$$=$$

$$\left.\begin{matrix} CS.NH.C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ (CS.NH.C_6H_5)' \end{matrix}\right\} N \Bigg\} CO,$$

oder aber als Thiocarbanilid, in welchem das einwerthige Radical $(CS.NH.C_6H_5)'$ an Stelle eines Wasserstoffatomes fungirt, also:

$$\left\{\begin{matrix}CO.NH.C_6H_5\\CS.NH.C_6H_5\end{matrix}\right. - (H) + (CS.NH.C_6H_5)'$$

$$=$$

$$\left\{\begin{matrix}CO.N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\(CS.NH.C_6H_5)'\end{matrix}\right.\\CS.NH.C_6H_5\end{matrix}\right. .$$

Diese letztere Auffassung verdient ihrer Einfachheit wegen den Vorzug vor der zuerst erwähnten, und hiernach ist das Product zu bezeichnen als

Thiocarbanilidothiooxanilid.[1]

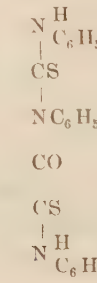
[1] Es erscheint hierbei auffällig, dass aus dieser durch die Einwirkung von Aethoxalylchlorid auf Diphenylsulfoharnstoff erhaltenen Verbindung, obgleich dieselbe den Oxalsäurerest C_2O_2 nicht mehr enthält, dennoch bei Behandeln mit $AgNO_3$ ein Oxalsäureabkömmling, der Diphenyloxalylharnstoff (siehe Seite 17) entsteht. Auf Veranlassung von Herrn Professor Claus, der mich hierauf aufmerksam machte, führte ich deshalb von dieser Substanz, nachdem sie mehrere Male sorgfältig aus viel Alkohol umkrystallisirt war, noch einige weitere Analysen aus, welche die früheren Resultate vollkommen bestätigten.

1. Angewandt 0,2722 Grm. Substanz; erhalten 0,6414 Grm. CO_2 (entspr. 0,1749 Grm. C) und 0.1101 Grm. H_2O (entspr. 0.0122 Grm. H). — 64,25 % C. und 4,48 % H.

2. Angewandt 0,1925 Grm. Substanz; erhalten 0.4545 Grm. CO_2 (entspr. 0.1239 Grm. C) und 0,0800 Grm. H_2O (entspr. 0.0088 Grm. H). — 64,36 % C und 4,57 % H.

3. Angewandt 0,2479 Grm. Substanz; erhalten 22.6 Ccm. N. bei 11° und 733 Mm. Bar. 10,61 % N.

Demnach ergiebt sich folgende Structurformel:



Dieser Name soll bei den weiteren Versuchen für die oben beschriebene Verbindung gebraucht werden.

Bei längerem Aufbewahren zersetzt sich die Substanz, unter Bildung von Schwefelwasserstoff, mit einem eigenthümlichen, höchst stechendem Geruch.

In concentrirter Schwefelsäure ist das Thiocarbanilidothiooxanilid löslich, ebenso in Anilin, in letzterem mit blutrother Farbe. Von wässrigen Alkalien wird es bei gelindem Erwärmen, unter Bildung von Schwefelwasserstoff, gelöst und aus der erhaltenen Flüssigkeit durch Säuren theilweise wieder abgeschieden.

Digerirt man aber Thiocarbanilidothiooxanilid längere Zeit mit Natronlauge, so zersetzt es sich völlig, indem Schwefelwasserstoff, resp. Schwefelmetall entsteht; und aus der alkalischen Lösung, in welcher geringe, braune, wolkige Massen schwimmen, wird dann durch Säuren nichts mehr ausgefällt; auch Oxalsäure konnte in derselben nicht nachgewiesen werden.

Wird Thiocarbanilidothiooxanilid mit rauchender Jodwasserstoffsäure in ein Rohr eingeschlossen und dieses bis auf 200° erhitzt, so entströmen bei dem Oeffnen des letzteren Gase mit deutlich erkennbarem Petroleumgeruch, sowie viel Schwefelwasserstoff. Hiernach scheint ein vollkommener Zerfall des Körpers stattgefunden zu haben.

Einwirkung von rother rauchender Salpetersäure auf Thiocarbanilidothiooxanilid.

Behandelt man das Thiocarbanilidothiooxanilid mit rother rauchender Salpetersäure, so löst es sich in derselben unter heftiger Entwicklung von Untersalpetersäure ganz auf: Gelindes Erwärmen beschleunigt die Reaction. Wird sodann die entstandene Flüssigkeit, nach dem Verjagen der rothen Dämpfe, in kaltes Wasser eingetragen,

so fällt ein gelblich-weisser Niederschlag von krystallinischer Beschaffenheit zu Boden. Derselbe besteht aus mikroskopischen Prismen, welche sich spurenweisse in heissem Wasser und etwas mehr in sehr viel kochendem absolutem Alkohol lösen. In beiden Fällen wird jedoch der Körper zersetzt, die erhaltenen Lösungen sind gelblich gefärbt und riechen schwach nach Bittermandelöl. In Aether, Benzol, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff ist das Product ganz unlöslich, etwas löslich ist es in Eisessig.

Die Verbindung schmilzt bei 235° C., enthält noch Schwefel und reagirt in Lösung schwach sauer. Ein Theil des Schwefels des Thiocarbanilidothiooxanilids ist ausgetreten und durch die Salpetersäure zu Schwefelsäure, welche in der Mutterlauge mittelst Chlorbaryum nachgewiesen wurde, oxydirt worden. Verbrennungen der aus Alkohol umkrystallisirten Substanz ergaben verschiedene Resultate mit wechselndem, aber stets zu hohem Kohlenstoffgehalt. Daher wurde die Verbindung zur Analyse nur bis zum letzten Entfernen aller Säure mit sehr kaltem Wasser und mit Aether ausgewaschen und sodann längere Zeit über Schwefelsäure, endlich bei 100° im Luftbad getrocknet.

Analyse:

1. Angewandt 0,3774 Grm. Substanz; erhalten beim Verbrennen mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei 0,7008 Grm. CO_2 (entsp. 0,1911 Grm. C) und 0,0924 Grm. H_2O (entspr. 0,0102 Grm. H).

2. Angewandt 0,6634 Grm. Substanz; erhalten beim Verbrennen mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei 1,2205 Grm. CO_2 (entsp. 0,3328 Grm. C) und 0,1574 Grm. H_2O (entspr. 0,0174 Grm. H).

3. Angewandt 0,3459 Grm. Substanz: erhalten 48.8 Ccm. N. bei 19° und 751 Mm. Bar.

4. Angewandt 0,3089 Grm. Substanz; erhalten 42,2 Ccm. N. bei 19° und 752 Mm. Bar.

5. Angewandt 0,2443 Grm. Substanz; erhalten beim Glühen mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali und nachherigem Fällen der entstandenen Schwefelsäure mittelst Chlorbaryums 0,1602 Grm. $BaSO_4$ (entspr. 0,0220 Grm. S).

6. Angewandt 0,3071 Grm. Substanz; erhalten bei derselben Behandlung (wie in No. 5) 0,2015 Grm. $BaSO_4$ (entspr. 0,0276 Grm. S).

Hieraus ergiebt sich für die Verbindung die empirische Zusammensetzung:

$$C_{15}H_8N_4SO_5.$$

	Berechnet für $C_{15}H_8N_4SO_5$.			Gefunden.					
				I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_{15}	= 180	= 50,56 %	C.	50,16	50,63	—	—	—	—
H_8	= 8	= 2,24 %	H.	2,62	2,70	—	—	—	—
N_4	= 56	= 15,73 %	N.	—	—	16,02	15,94	—	—
S	= 32	= 8,98 %	S.	—	—	—	—	9,00	8,98
O_5	= 80	= 22,49 %	O.	—	—	—	—	—	—
	356	100,00							

Diese Verbindung zersetzt sich, wenn sie mit rauchender Jodwasserstoffsäure in ein Rohr eingeschlossen und bis 200° C. erhitzt wird, unter Bildung eigenthümlicher Kohlenwasserstoffe. Reductionsversuche mit Zinn und Salzsäure misslangen. Wie aus dem weiter unten beschriebenen Verhalten des Körpers gegen Alkalien erhellt, ist derselbe ein Nitroproduct, welches Nitrophenyl enthält: Jedoch ist die Constitution obiger Verbindung noch nicht völlig aufgeklärt.

Verhalten des obigen Nitroproductes gegen Alkalien.
(Para-Nitroanilin.)

Bringt man zu dem aus Thiocarbanilidothiooxanilid erhaltenen Nitroproduct wässrige Alkalien, so wird dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen unter Gelbfärbung aufgelöst. Bei dem Kochen der erhaltenen Flüssigkeit tritt ein intensiver Geruch nach Bittermandelöl auf. Ein Theil der alkalischen Lösung wurde der Destillation unterworfen, wobei ein gelbes, sehr stark

nach Ammoniak und nur schwach nach Bittermandelöl riechendes, wässriges Product überging, aus welchem nichts auskrystallisirte. Aus dem anderen Theil der Lösung des Nitroproductes in Natronlauge krystallisirten schöne, grössere, gelbe Nadeln, welche sich leicht in Alkohol und Wasser lösen und constant bei 147° C. schmelzen. Dieselben sind schwefelfrei.

Die Analyse dieses zu öfteren Malen aus Alkohol umkrystallisirten und bis 100° im Luftbad getrockneten Productes ergab nachfolgende Zahlen:

1. Angewandt 0,7158 Grm. Substanz; erhalten 126,4 Ccm. N. bei $16^1/_2{}^0$ und 759 Mm. Bar.

2. Angewandt 0,1584 Grm. Substanz; erhalten 0,3027 Grm. CO_2 (entspr. 0,0825 Grm. C) und 0,0653 Grm. H_2O (entspr. 0.0072 Grm H).

Diese Zahlen entsprechen der Zusammensetzung:

$$C_6H_6N_2O_2.$$

Berechnet für $C_6H_6N_2O_2$.			Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_6 = 72	= 52,17 %	C.	52,08	—	—
H_6 = 6	= 4,34 %	H.	—	4,54	—
N_2 = 28	= 20,28 %	N.	—	—	20,55
O_2 = 32	= 23,21 %	O.	—	—	—
138	100,00				

Aus dieser Zusammensetzung sowohl, wie auch aus den Eigenschaften der Verbindung ergiebt sich, dass dieselbe

Para-Nitroanilin $(C_6H_4.NO_2)\,NH_2$ ist.

Versetzt man die vom p-Nitroanilin abgesaugte wässrige, alkalische Mutterlauge mit Alkohol, so fällt ein weisses, flockiges Pulver zu Boden, welches schwefelhaltig ist, mit russender Flamme verbrennt und nach dem Glühen auf dem Platinblech kohlensaures Natron hinterlässt. Da jedoch die

erhaltenen Mengen stets nur sehr gering waren, so stand zur Ausführung einer Elementaranalyse nicht genügend Substanz zur Verfügung.

Einwirkung von salpetersaurem Silber auf Thiocarbanilidothiooxanilid.

(Diphenylparabansäure.)

Durch die Einwirkung von salpetersaurem Silber auf Thiocarbanilidothiooxanilid gelingt es, letzteres völlig zu entschwefeln. Zu diesem Behufe löst man dasselbe, unter starkem Erwärmen am Rückflusskühler, in sehr viel absolutem Alkohol und lässt dazu, unter fortdauerndem Erhitzen, in Weingeist gelöstes salpetersaures Silber hinzutropfen: Sofort fällt schwarzes Schwefelsilber zu Boden. Die Reaction ist beendet, wenn auf Zusatz von weiterem Silbernitrat kein Niederschlag mehr entsteht. Das etwa überschüssige salpetersaure Silber entfernt man am besten vor dem Filtriren durch Zusatz einiger Tropfen verdünnter, wässriger Salzsäure. Aus der vom Schwefel- und Chlorsilber befreiten Lösung scheiden sich bei dem Erkalten schöne, weisse Nädelchen ab, die auch, ähnlich wie das Thiocarbanilidothiooxanilid, eine verfilzte Masse bilden. Dieselben sind völlig schwefelfrei, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Sie schmelzen constant bei 204° C.

Analysen:

1. Angewandt 0,2657 Grm. Substanz; erhalten 0,6563 Grm. CO_2 (entspr. 0,1789 Grm. C) und 0,0971 Grm. H_2O (entspr. 0,0107 Grm. H).

2. Angewandt 0,2877 Grm. Substanz; erhalten 0,7089 Grm. CO_2 (entspr. 0,1933 Grm. C) und 0,1031 Grm. H_2O (entspr. 0,0114 Grm. H).

3. Angewandt 0,1582 Grm. Substanz; erhalten 14 Ccm. N. bei 14° und 764 Mm. Bar.

Hiernach hat der Körper die Zusammensetzung:

$$C_{15}H_{10}N_2O_3.$$

Berechnet für $C_{15}H_{10}N_2O_3$.			Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_{15} = 180	= 67,66 %	C.	67,33	67,26	—
H_{10} = 10	= 3,75 %	H.	4,02	3,96	—
N_2 = 28	= 10,52 %	N.	—	—	10,46
O_3 = 48	= 18,04 %	O.	—	—	—
266	99,97				

Wird dieses Product mit Alkalien gekocht, so zerfällt es in Anilin, Oxalsäure und Kohlensäure. Durch diese Reaction und ihre übrigen Eigenschaften giebt sich die Verbindung als die auch schon auf andere Weise dargestellte

Diphenylparabansäure = Diphenyloxalylharnstoff:

$$CO \left\{ \begin{matrix} N.C_6H_5 \\ N.C_6H_5 \end{matrix} \right\} (C_2O_2)''$$

zu erkennen.

Die Bildung derselben geht dadurch vor sich, dass ein Molekül Thiocarbanilidothiooxanilid mit vier Molekülen Silbernitrat in Wechselwirkung tritt, wobei einerseits Schwefelsilber, Salpetersäure und Anilin, andererseits Diphenylparabansäure gebildet werden, wie aus der folgenden Gleichung erhellt:

$$C_{21}H_{17}N_3S_2O + 4AgNO_3 + H_2O = C_{15}H_{10}N_2O_3 + 2Ag_2S + 4HNO_3 + C_6H_5.NH_2.$$

Die Ableitung der Entstehung des Diphenyloxalylharnstoffes aus dem Thiocarbanilidothiooxanilid ist leicht zu erklären, derart, dass aus letzterem sich die Elemente eines Moleküls Anilin abspalten und an die Stelle der beiden Schwefelatome Sauerstoff tritt. Diesen Vorgang erläutert die folgende Gleichung:

$$\left\{\begin{matrix}CO.N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\(CS.NH.C_6H_5)'\end{matrix}\right.\\CS.NH.C_6H_5\end{matrix}\right. - (NH_2.C_6H_5 + S_2) + 2O$$

$$=$$

$$\left\{\begin{matrix}CO.N.C_6H_5\\CO.N.C_6H_5\end{matrix}\right\} CO.$$

Einwirkung von rother rauchender Salpetersäure auf Diphenylparabansäure.

(Dinitro-Phenylparabansäure.)

Diphenylparabansäure löst sich bei gelindem Erwärmen leicht in rother rauchender Salpetersäure, ohne dass dabei eine bemerkbare Reaction auftritt. Trägt man die erhaltene Lösung in kaltes Wasser ein, so scheiden sich sofort kleine, weisse prismatische Nadeln ab, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich sind und, mit wässrigen Alkalien erhitzt, Nitroanilin liefern. Die Elementaranalyse ergab, dass der Körper

Dinitro-Phenylparabansäure $C_{15}H_8N_4O_7$,

$$\left\{\begin{matrix}CO.N.C_6H_4.NO_2\\CO.N.C_6H_4.NO_2\end{matrix}\right\} CO, \text{ ist.}$$

Analyse:

1. Angewandt 0,2880 Grm. Substanz; erhalten 39,4 Ccm. N. bei 12° und 739 Mm. Bar.

2. Angewandt 0,3781 Grm. Substanz; erhalten 0,7017 Grm. CO_2 (entspr. 0,1913 Grm. C) und 0,0838 Grm. H_2O (entspr. 0,0093 Grm. H).

Berechnet für $C_{15}H_8N_4O_7$.			Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_{15} = 180	= 50,56 %	C.	50,58	—	—
H_8 = 8	= 2,21 %	H.	—	2,46	—
N_4 = 56	= 15,73 %	N.	—	—	15,83
O_7 = 112	= 31,50 %	O.	—	—	—
356	100,00				

Bildung von Oxalyltriphenylguanidin aus Thiocarbanilidothiooxanilid.

Im Vorstehenden wurde die Reaction von Silbernitrat allein auf Thiocarbanilidothiooxanilid beschrieben: Lässt man nun auf obige Verbindung salpetersaures Silber in Gegenwart von Anilin einwirken, so resultirt nicht Diphenylparabansäure, sondern ein anderes Product, welches am besten auf folgende Weise dargestellt wird.

Man trägt Thiocarbanilidothiooxanilid in Anilin ein, in welchem es sich (wie schon auf Seite 13 angeführt wurde), leicht mit tiefrother Farbe löst. Die so erhaltene dickflüssige Lösung wird mit absolutem Alkohol verdünnt und dazu, unter Erwärmen am Rückflusskühler, langsam (in Weingeist gelöstes) Silbernitrat hinzugesetzt. Auch hier fällt, wie bei der Darstellung von Diphenylparabansäure, sofort schwarzes Schwefelsilber nieder. Das überschüssige salpetersaure Silber entfernt man am besten vor dem Filtriren durch Zusatz einiger Tropfen verdünnter wässriger Salzsäure. Aus der vom Chlor- und Schwefelsilber befreiten, dunkelroth-braun gefärbten Flüssigkeit krystallisiren schöne, gelbe Prismen, die man jedoch noch mit Wasserdämpfen behandeln muss, um sie völlig frei von etwa anhängendem Anilin zu erhalten.

Zur Analyse krystallisirt man dieselben aus Alkohol um. Die Verbindung schmilzt gegen 230° C. und bleibt auch nach längerem Digeriren mit Thierkohle schwach gelb gefärbt.

Analyse:

1. Angewandt 0,1665 Grm. Substanz; erhalten 17,6 Ccm. N. bei 14° und 749 Mm. Bar.

2. Angewandt 0,4582 Grm. Substanz; erhalten 50,6 Ccm. N. bei 23° und 757 Mm. Bar.

3. Angewandt 0,3155 Grm. Substanz: erhalten 0,8565 Grm. CO_2 (entspr. 0.2335 Grm. C) und 0,1350 Grm. H_2O (entspr. 0,0150 Grm. H).

[Der Körper enthielt, trotz mehrfachen Umkrystallisirens, noch ganz geringe Spuren von Schwefel; jedoch wurde die Analyse hiervon nicht beeinflusst: 0,3049 Grm. Substanz gaben 0,12 % S.]

Die empirische Zusammensetzung der Verbindung ist demgemäss:

$$C_{21}H_{15}N_3O_2.$$

Berechnet für $C_{21}H_{15}N_3O_2$.			Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
C_{21} = 252	= 73,90 %	C.	74,00	—	—	—
H_{15} = 15	= 4,40 %	H.	—	4,75	—	—
N_3 = 42	= 12,31 %	N.	—	—	12,25	12,39
O_2 = 32	= 9,39 %	O.	—	—	—	—
341	100,00					

Dieses Product liefert, wenn es mit Alkohol und Salzsäure gekocht wird, unter Abscheidung von Anilin, Diphenylparabansäure.

Hierdurch giebt es sich als

Oxalyltriphenylguanidin

$$\left.\begin{matrix}CO.N.C_6H_5\\CO.N.C_6H_5\end{matrix}\right\}C.(N.C_6H_5)$$

zu erkennen.

Dieselbe Verbindung erhielt Hofmann[1] aus dem Cyanid des Triphenylguanidins durch Behandeln mit Salzsäure. Der

[1] Ber. Berl. chem. Ges. 3.764.

Zusatz von Anilin (bei der eben beschriebenen Darstellung dieser Verbindung) hat demnach verhindert, dass, wie in der zuerst beschriebenen Reaction bei der Darstellung von Diphenylparabansäure, ein Molekül Anilin ohne Ersatz austritt.

Die Entstehung des Oxalyltriphenylguanidins vollzieht sich jedenfalls in zwei Phasen und zwar so, dass sich zuerst eine intermediäre Verbindung bildet, indem an Stelle eines Atomes Schwefel des Thiocarbanilidothiooxanilids Phenylimid ($N.C_6H_5$) tritt, wie aus folgender Gleichung erhellt:

I.

$$\left\{\begin{matrix} CO.N\left\{\begin{matrix} C_6H_5 \\ (CS.NH.C_6H_5)' \end{matrix}\right. \\ CS.NH.C_6H_5 \end{matrix}\right. + 4\,AgNO_3 + NH_2.C_6H_5 + H_2O$$

$$=$$

$$\left\{\begin{matrix} CO.N\left\{\begin{matrix} C_6H_5 \\ C\ (N.C_6H_5)\ NH.C_6H_5 \end{matrix}\right. + Ag_2S + 2\,AgNO_3 \\ CS.NH.C_6H_5 \qquad\qquad + 2\,HNO_3 + H_2O. \end{matrix}\right.$$

und dass alsdann aus diesem, wahrscheinlich nicht existenzfähigen, Zwischenproduct die Elemente eines Moleküls Anilin austreten, während das zweite Schwefelatom durch ein Atom Sauerstoff ersetzt wird, wie folgende Gleichung zeigt:

II.

$$\left\{\begin{matrix} CO.N\left\{\begin{matrix} C_6H_5 \\ C\ (N.C_6H_5)\ NH.C_6H_5 \end{matrix}\right. + 2\,AgNO_3 + Ag_2S \\ CS.NH.C_6H_5 \qquad\qquad + 2\,HNO_3 + H_2O \end{matrix}\right.$$

$$=$$

$$\left\{\begin{matrix} CO.N.C_6H_5 \\ CO.N.C_6H_5 \end{matrix}\right\} C.(N.C_6H_5) + 2\,Ag_2S + 4\,HNO_3 + NH_2.C_6H_5.$$

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Thiocarbanilidothiooxanilid.

Trägt man Thiocarbanilidothiooxanilid, welches vorher sorgfältig getrocknet ist, in alkoholisches Ammoniak ein und digerirt es einige Zeit damit, so verschwindet nach und nach die gelbe Farbe und der Körper löst sich langsam, unter Bildung von viel Schwefelwasserstoff, auf. Nach dem Verjagen des überschüssigen Ammoniaks und dem Erkalten der Lösung scheiden sich schöne, kleine, weisse Nadeln aus, welche sich leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol und Wasser lösen. Dieselben schmelzen bei 220° C. und sind unzersetzt sublimirbar.

Die aus Alkohol umkrystallisirte und bei 100° im Luftbad getrocknete Substanz ergab bei der Analyse die folgenden Zahlen.

Analyse:

1. Angewandt 0,1182 Grm. Substanz: erhalten 0.2507 Grm. CO_2 (entspr. 0,0683 Grm. C) und 0,0637 Grm. H_2O (entspr. 0,0070 Grm. H).

2. Angewandt 0,1205 Grm. Substanz; erhalten 21,8 Ccm. N. bei 27° und 753 Mm. Bar.

Somit hat die Verbindung die empirische Zusammensetzung:

$$C_{14}H_{18}N_4O_3.$$

Berechnet für $C_{14}H_{18}N_4O_3$.			Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_{14} = 168	= 57,93 %	C.	57,78	—	—
H_{18} = 18	= 6.20 %	H.	—	5.92	—
N_4 = 52	= 19,34 %	N.	—	—	19,77
O_3 = 48	= 16,55 %	O.	—	—	—
290	100,02				

Der Körper ist nur schwer von dem zugleich entstehenden, weiter unten beschriebenen Product zu trennen,

ist geschmack- und geruchlos und verhält sich indifferent gegen verdünnte Säuren. Seine Entstehung sowie seine Constitution konnte nicht aufgeklärt werden.

Aus der Mutterlauge der obigen Verbindung krystallisiren als Nebenproduct feine, perlmutterglänzende Blättchen, die ebenfalls, wie das Hauptproduct, leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol und Wasser löslich sind. Nur mühsam konnten dieselben von den sehr feinen Nadeln, theils durch mechanisches Trennen, theils durch vielfaches Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether, ganz rein erhalten werden.

Die Blättchen enthalten noch Schwefel und haben den für Diphenylsulfoharnstoff charakteristischen, intensiven Geruch und einen äusserst bitteren Geschmack. Sie schmelzen bei 130° C. Die Ausbeute an diesem Nebenproduct ist jedoch derart gering und seine Reingewinnung so schwierig, dass trotz mehrmaliger Darstellung desselben eine für die Analyse hinreichende Menge nicht erhalten werden konnte.

Einwirkung von rother, rauchender Salpetersäure auf die Verbindung: $C_{14}H_{18}N_4O_3$.

Gewöhnliche Salpetersäure wirkt auf das aus Thiocarbanilidothiooxanilid durch Behandlung mit alkoholischem Ammoniak erhaltene Product nicht ein, rothe rauchende dagegen löst dasselbe bei gelindem Erwärmen völlig unter mässiger Reaction. Nach dem Verjagen der rothen Dämpfe trägt man die saure Flüssigkeit in viel kaltes Wasser ein. Sogleich fällt ein gelblich krystallinisches Product zu Boden, welches sich nur schwer in viel heissem absolutem Alkohol,

schwerer noch in kochendem Wasser und in Aether nur spurenweise löst.

Zur Analyse wurde der Körper aus Alkohol umkrystallisirt und im Luftbad bei 110° getrocknet.

Analyse:

1. Angewandt 0.1739 Grm. Substanz; erhalten 0,2936 Grm. CO_2 (entspr. 0,0800 Grm. C) und 0,0721 Grm. H_2O (entspr. 0,0080 Grm. H).
2. Angewandt 0,1898 Grm. Substanz; erhalten 32,4 Ccm. N. bei 15° und 762 Mm. Bar.

Diesen Zahlen zufolge hat der Körper die empirische Zusammensetzung:

$$C_{13}H_{14}N_5O_6.$$

Berechnet für $C_{13}H_{14}N_5O_6$.			Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_{13} = 156	= 46,42 %	C.	46,00	—	—
H_{14} = 14	= 4,16 %	H.	—	4,60	—
N_5 = 70	= 20,83 %	N.	—	—	20,57
O_6 = 96	= 28.59 %	O.	—	—	—
336	100,00				

Die Verbindung schmilzt bei 235° C. Mit wässrigen Alkalien gekocht, zersetzt sie sich unter heftiger Entwicklung von Ammoniak und Bildung von Nitroanilin:

$$C_{13}H_{14}N_5O_6 + 2\,NaOH = (C_6H_4.NO_2).NH_2 + NH_3 + H_2O + Na_2CO_3.$$

Die Constitution dieser Verbindung ist ebensowenig wie die des auf Seite 23 angeführten Körpers (von der Formel $C_{14}H_{18}N_4O_3$) aufgeklärt.

II. Einwirkung von Aethoxalylchlorid auf Monophenylthioharnstoff.

Auf Monophenylthioharnstoff wirkt Aethoxalylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. Um einen zu grossen Ueberschuss des Säurechlorids zu vermeiden, wurde der Phenylthioharnstoff, wie auch bei dem Versuch mit Diphenylsulfoharnstoff geschah, in Benzol suspendirt und sodann, unter starkem Erwärmen am Rückflusskühler, Aethoxalylchlorid hinzugetropft. Die Reaction ist sehr unbedeutend: es entweicht nur Chloräthyl; Kohlensäure konnte nicht nachgewiesen werden. Unter der Wirkung des Aethoxalylchlorids löst sich der Phenylthioharnstoff nach und nach auf und es entstehen zwei tiefgelb gefärbte Flüssigkeitsschichten, von denen die untere zähe und von harzähnlicher Beschaffenheit, sowie auch von dunklerer Farbe ist. Die obere Schicht enthält das Benzol und ist in Folge dessen dünnflüssiger und heller gefärbt. Aus beiden Lösungen sind direkt keine Krystalle zu erhalten. Um solche zu erzielen, wurde das Gemisch längere Zeit mit Alkohol gekocht, und dann die Lösung mit Thierkohle digerirt und langsam verdunstet. Aus der Lösung, welche trotz längeren Erhitzens mit Thierkohle gelblich gefärbt blieb, schossen zuerst lange, compacte Nadeln von weisser Farbe an, die sich durch ihren Schmelzpunkt als unveränderten Phenylthioharnstoff zu erkennen gaben. Bei dem weiteren Verdampfen des Alkohols schieden sich concentrisch gelagerte haarfeine Nädelchen aus, welche eine sehr grosse Aehnlichkeit mit dem Thiocarbanilidothioxanilid besitzen. Die Ausbeute an der neuen Verbindung war jedoch sehr gering, da die Lösung bei weiterem Einengen stets wieder eine zähe, harzähnliche Beschaffenheit annahm und in diesem Zustande aus derselben keine Krystalle mehr erhalten werden konnten. Der Schmelzpunkt des auf obige Weise entstandenen Productes liegt bei 215° C. Dasselbe ist stark schwefelhaltig.

Analysen:

1. Angewandt 0,2204 Grm. Substanz; erhalten beim Verbrennen mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei 0,4551 Grm. CO_2 (entspr. 0,1241 Grm. C) und 0,0750 Grm. H_2O (entspr. 0,0080 Grm. H).

2. Angewandt 0,2408 Grm. Substanz; erhalten beim Verbrennen mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei 0,4940 Grm. CO_2 (entspr. 0,1347 Grm. C).

3. Angewandt 0,2102 Grm. Substanz; erhalten 21 Ccm. N. bei 12° und 759 Mm. Bar.

4. Angewandt 0,2241 Grm. Substanz; erhalten beim Glühen mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali und nachherigem Fällen der gebildeten Schwefelsäure durch Chlorbaryum 0,3100 Grm. $BaSO_4$ (entspr. 0,0428 Grm. S).

Aus diesen Zahlen ergibt sich für den Körper die empirische Zusammensetzung:

$$C_{16}H_{11}N_3S_2O_2.$$

	Berechnet für $C_{16}H_{11}N_3S_2O_2$.		Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
C_{16}	= 192	= 56,30 % C.	55,93	56,30	—	—
H_{11}	= 11	= 3,22 % H.	3,65	—	—	—
N_3	= 42	= 12,31 % N.	—	—	11,84	—
S_2	= 64	= 18,77 % S.	—	—	—	18,92
O_2	= 32	= 9,40 % O.	—	—	—	—
	340	100,00				

Dieses Product entsteht durch Wechselwirkung von zwei Molekülen Phenylthioharnstoff und einem Molekül Aethoxalylchlorid derart, dass Chloräthyl, Ammoniak und Wasser gebildet werden, wie aus der nachstehenden Gleichung erhellt:

$$\left.\begin{matrix}CS\\CS\end{matrix}\right\}\begin{matrix}NH_2\\NH.C_6H_5\end{matrix} + \left\{\begin{matrix}CO.OC_2H_5\\CO.Cl\end{matrix}\right. =$$

$$N\left\{\begin{matrix}H\\CS.N.C_6H_5\\CS.N.C_6H_5\end{matrix}\right.\left.\begin{matrix}\\\\\end{matrix}\right\}(C_2O_2)'' + C_2H_5.Cl + NH_3 + H_2O.$$

Die Verbindung kann als ein Diphenyldithiobiuret aufgefasst werden, welches an Stelle zweier Wasserstoffatome Oxalyl $(C_2O_2)''$ enthält. Das Product ist daher mit den Namen

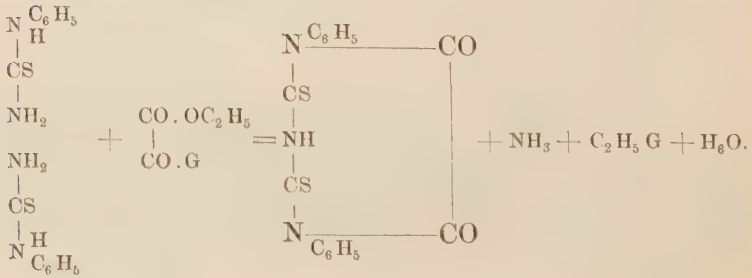
Oxalyldiphenyldithiobiuret,[1]

$$N\left\{\begin{matrix}H\\CS.N.C_6H_5\\CS.N.C_6H_5\end{matrix}\right.\left.\begin{matrix}\\\\\end{matrix}\right\}(C_2O_2)''$$

zu bezeichnen.

Die Bildung des Oxalyldiphenyldithiobiurets aus Monophenylthioharnstoff geht einerseits ähnlich vor sich, wie die des Thiocarbanilidothiooxanilids aus dem Diphenylsulfoharnstoff, insofern wie im letzteren Fall die Elemente eines Moleküls Anilin austreten, bei der Darstellung von Oxalyl-

[1] Structurformel:



diphenyldithiobiuret aus Phenylthioharnstoff ein Molekül Ammoniak ($NH_2 + H$) austritt, andererseits aber für beide Reactionen prinzipiell sehr wesentlich insofern verschieden, als im einen Fall aus der Oxalsäureverbindung ein Carbonylrest, im andern Fall dagegen ein Oxalylrrest für die beiden ausgeschiedenenen einwerthigen Bestandtheile eintreten.

Kocht man Oxalyldiphenyldithiobiuret mit wässriger Natronlauge, so löst es sich in derselben fast ganz mit gelber Farbe auf unter Auftreten eines eigenthümlichen, süsslichen Geruches, ohne weiter bemerkbare Zersetzung oder Gasentwicklung. Auf Zusatz von Säure jedoch entsteht sofort eine lebhafte Entwicklung von Schwefelwasserstoff, unter milchiger Trübung der Flüssigkeit. In der mit Essigsäure übersättigten alkalischen Lösung wurde Oxalsäure nachgewiesen.

Durch salpetersaures Silber erleidet das Oxalyldiphenyldithiobiuret keine völlige Entschwefelung: Man erhält dadurch feine, weisse Nadeln, welche noch stark schwefelhaltig sind. Die Ausbeute an diesen letzteren, sowie an dem Oxalyldiphenyldithiobiuret selbst war eine so geringe, dass weitere Versuche mit demselben nicht ausgeführt werden konnten.

III. Einwirkung von Aethoxalylchlorid auf Monophenylharnstoff.

Setzt man bei gewöhnlicher Temperatur zu Monophenylharnstoff Aethoxalylchlorid, so tritt keine bemerkbare Reaction ein. Bei dem Erwärmen des Gemisches jedoch löst sich der Phenylharnstoff in dem Säurechlorid unter Entwicklung von Chloräthyl und Kohlenoxydgas auf. Aus der so erhaltenen, klaren Lösung krystallisiren zwei Producte, zuerst seideglänzende, eng aneinander gelagerte, feine, weisse Nadeln,

und dann sehr dünne, weisse Blättchen. Um beide scharf von einander zu trennen, löst man das Gemenge in möglichst wenig kochendem absolutem Alkohol. Sowie die Lösung anfängt etwas zu erkalten, scheiden sich die Nadeln sofort filzartig ab, während die Blättchen erst später langsam, bei längerem Stehen auskrystallisiren.

I. Die Nadeln.

Phenylcarboxäthylharnstoff.

Die auf obige Weise erhaltenen Nadeln lösen sich leicht in Alkalien. In der alkalischen Flüssigkeit wurde spurenweise Oxalsäure und Anilin nachgewiesen, jedoch rührt die erstere Reaction vermuthlich davon her, dass die untersuchte Substanz durch die vorerwähnten Blättchen verunreinigt war. Eine Bildung von Kohlensäure konnte bei dem Kochen der Nadeln mit Natronlauge nicht nachgewiesen werden Dieselben sind leicht löslich in concentrirten Säuren und enthalten kein Chlor. Der Schmelzpunkt des mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirten Productes liegt bei 120° C.

Analyse:

1. Angewandt 0,2193 Grm. Substanz; erhalten 0,4607 Grm. CO_2 (entspr. 0,1256 Grm. C) und 0.1117 Grm. H_2O (entspr. 0,0124 Grm. H).

2. Angewandt 0,2252 Grm. Substanz; erhalten 27,6 Ccm. N. bei 21° und 750 Mm. Bar.

Die Zusammensetzung des Productes ist hiernach:

$$C_{10}H_{12}N_2O_3.$$

Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2O_3$.			Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_{10} = 120	= 57,69 %	C.	57,27	—	—
H_{12} = 12	= 5,76 %	H.	—	5.65	—
N_2 = 28	= 13,46 %	N.	—	—	13,80
O_3 = 48	= 23,09 %	O.	—	—	—
208	100,00				

Diesen Zahlen gemäss kann man die Verbindung ansehen als

Phenylcarboxäthylharnstoff oder
Phenylallophansäureäther,

$$CO\left\{\begin{matrix}NH.C_6H_5\\NH.CO.OC_2H_5,\end{matrix}\right.$$

welcher dadurch entstanden ist, dass Aethoxalylchlorid in der Weise auf Monophenylharnstoff einwirkt, dass ein aus dem letzterem austretendes Wasserstoffatom durch Carboxäthyl des Säurechlorids ersetzt wird. Bei diesem Process werden ausserdem Salzsäure und Kohlenoxyd gebildet, wie aus folgender Gleichung erhellt:

$$CO\left\{\begin{matrix}NH.C_6H_5\\NH_2\end{matrix}\right. + \left\{\begin{matrix}CO.OC_2H_5\\CO.Cl\end{matrix}\right.$$

$$=$$

$$CO\left\{\begin{matrix}NH.C_6H_5\\NH.CO.OC_2H_5\end{matrix}\right. + CO + HCl.$$

Das früher erwähnte Auftreten von Chloräthyl bei der Einwirkung von Aethoxalylchlorid auf Monophenylharnstoff rührt von einer anderen Reaction her, welche neben der soeben aufgeführten stattfindet.

II. Die Blättchen.

Monophenylparabansäure.

Aus der Mutterlauge der Phenylallophansäureäthers krystallisiren schöne, seideglänzende Blättchen, welche sich leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser lösen. Dieselben sind chlorfrei und schmelzen bei 208 ° C. Bei längerem Stehen in unbedeckten Gefässen färben sie sich durch den Einfluss der Luft röthlich. Die Ausbeute an diesem Product ist

bedeutend kleiner als die an Phenylcarboxäthylharnstoff. Die Analyse des aus Alkokol umkrystallisirten Körpers lieferte folgende Zahlen.

Analysen:

1. Angewandt 0,2210 Grm. Substanz; erhalten 0,4637 Grm. CO_2 (entspr. 0,1264 Grm. C) und 0,0733 Grm. H_2O (entspr. 0,0081 Grm. H).
2. Angewandt 0,2083 Grm. Substanz; erhalten 0,4331 Grm. CO_2 (entspr. 0,1186 Grm. C) und 0,0630 Grm. H_2O (entspr 0,0070 Grm. H).
3. Angewandt 0,2815 Grm. Substanz; erhalten 36,4 Ccm. N. bei 17° und 759 Mm. Bar.

Diesen Zahlen nach hat das Product die empirische Zusammensetzung:

$$C_9H_6N_2O_3.$$

	Berechnet für $C_9H_6N_2O_3$.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_9 =	108 =	56,84 % C.	57,19	56,69	—
H_6 =	6 =	3,10 % H.	3,60	3,36	—
N_2 =	28 =	14,73 % N	—	—	14,95
O_3 =	48 =	25,36 % O.	—	—	—
	190	100,03			

Diese Verbindung reagirt in Lösung schwach sauer, ist nicht unzersetzt sublimirbar und ohne bemerkbare Veränderung in Salzsäure löslich. Dieselbe wird ferner leicht von kochenden, wässrigen Alkalien, unter Bildung eines etwas an Phenylcarbylamin erinnernden Geruches, gelöst. Aus der mit Essigsäure übersättigten Flüssigkeit wird durch wässriges Chlorcalcium oxalsaurer Kalk gefällt. Anilin konnte in der alkalischen Lösung nicht nachgewiesen werden, ebenso findet eine Bildung von Kohlensäure (bei der Zersetzung des Productes durch Natronlauge) nicht statt.

Nach obigem Verhalten scheint der Körper

Monophenylparabansäure = Monophenyloxalylharnstoff,

$$CO\left\{\begin{matrix}N.C_6H_5\\NH\end{matrix}\right.\left\{(C_2O_2)''\right.$$ zu sein.

Die Entstehung desselben ist dadurch zu erklären, dass sich der Monophenylharnstoff durch die Wirkung des Säurechlorids, unter Austritt von Chlorätyl und Wasser, in der Weise umsetzt, dass zwei Atome Wasserstoff des Phenylharnstoffes durch Oxalyl $(C_2O_2)''$ verdrängt werden, wie die untenstehende Gleichung veranschaulicht:

$$CO\left\{\begin{matrix}NH.C_6H_5\\NH_2\end{matrix}\right. + \left\{\begin{matrix}CO.OC_2H_5\\CO.Cl\end{matrix}\right. =$$

$$CO\left\{\begin{matrix}N.C_6H_5\\NH\end{matrix}\right.\left\{(C_2O_2)'' + C_2H_5.Cl + H_2O.\right.$$

IV. Einwirkung von Aethoxalylchlorid auf β-Diphenylharnstoff.

Wie Monophenylharnstoff wird auch der Diphenylharnstoff von Aethoxalylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert. Um einen übermässigen Verbrauch des Säurechlorids zu verhüten, suspendirt man den β-Diphenylharnstoff in Benzol, erwärmt das Gemisch gelinde am Rückflusskühler und tropft, unter öfterem Umschwenken des Gefässes, Aethoxalylchlorid hinzu. Bei der darauf eintretenden Reaction, welche viel schwächer ist, als die bei der Einwirkung von Aethoxalylchlorid auf Diphenylsulfoharnstoff, entweicht nur Chloräthyl.

Das neugebildete, chlorfreie Product besteht aus weissen glänzenden Nadeln, welche äusserst zart und verfilzt sind.

Dieselben schmelzen bei 204° C., lösen sich leicht in Alkohol und Aether und sind unlöslich in Wasser.

Zur Analyse wurde die Verbindung aus Alkohol umkrystallisirt und bei 100° C. im Luftbad getrocknet.

Analyse:

1. Angewandt 0,1600 Grm. Substanz; erhalten 0,3955 Grm. CO_2 (entspr. 0,1080 Grm. C) und 0,0580 Grm. H_2O (entspr. 0,0064 Grm. H).

2. Angewandt 0,2000 Grm. Substanz; erhalten 19,2 Ccm. bei 21° und 752 Mm. Bar.

Die Verbindung hat also die Zusammensetzung:

$$C_{15}H_{10}N_2O_3.$$

Berechnet für $C_{15}H_{10}N_2O_3$.			Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_{15} = 180	= 67,66 %	C.	67,50	—	—
H_{10} = 10	= 3,75 %	H.	—	4,00	—
N_2 = 28	= 10,52 %	N.	—	—	10,81
O_3 = 48	= 18,04 %	O.	—	—	—
266	99,97				

Der Körper spaltet sich bei dem Kochen mit wässrigen Alkalien in Anilin und Oxalsäure. Diese Reaction, in Uebereinstimmung mit dem Schmelzpunkt und der Zusammensetzung ergiebt, dass das Product

Diphenylparabansäure[1] oder Diphenyloxalylharnstoff

$$CO\left\{\begin{matrix}N.C_6H_5\\N.C_6H_5\end{matrix}\right\}(C_2O_2)''$$ ist.

Hieraus geht hervor, dass das Aethoxalylchlorid substituirend auf den Diphenylharnstoff gewirkt hat, indem das Oxalyl des Säurechlorids zwei Atome Wasserstoff des Di-

[1] Vergleiche Seite 18.

phenylharnstoffs, welche austreten und mit einem Sauerstoffatom Wasser bilden, ersetzt, wobei nebenher Chloräthyl entsteht. Diesen Vorgang verdeutlicht folgende Gleichung:

$$CO\begin{cases} NH.C_6H_5 \\ NH.C_5H_5 \end{cases} + \begin{cases} CO.OC_2H_5 \\ CO.Cl \end{cases} =$$

$$CO\begin{cases} N.C_6H_5CO \\ N.C_6H_5CO \end{cases} + C_2H_5.Cl + H_2O.$$

V. Einwirkung von Aethoxalylchlorid auf Triphenylguanidin.

Triphenylguanidin wird von Aethoxalylchlorid, unter Bildung eines neuen Productes, sehr heftig angegriffen. Man thut daher gut, auch bei diesem Versuch das Triphenylguanidin, oder wenigstens einen Theil desselben, in Benzol zu suspendiren, und dazu, während am Rückflusskühler gelinde erwärmt wird, langsam das Säurechlorid eintropfen zu lassen. Sofort tritt eine äusserst energische Reaction ein, bei welcher Salzsäure in Strömen fortgeht, ferner in geringerer Menge Kohlenoxydgas. Aus der erhaltenen klaren Flüssigkeit schiessen kleine, gelblich gefärbte Prismen an, welche durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol ganz weiss, und zwar in concentrisch gelagerten Nadeln, erhalten werden.

Dieselben schmelzen bei 190° C., enthalten Chlor und zersetzen sich bei längerem Aufbewahren unter Auftreten eines eigenthümlichen, schwach aromatischen Geruches. Aus der Mutterlauge dieses Körpers wird durch Alkalien unverändertes Triphenylguanidin abgeschieden.

Die Analyse des aus Alkohol umkrystallisirten und bei 100° C. im Luftbad getrockneten Productes ergab folgende Zahlen:

Analyse:

1. Angewandt 0,4673 Grm. Substanz; erhalten beim Verbrennen mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei 1,1765 Grm. CO_2 (entspr. 0,3208 Grm. C) und 0,1935 Grm. H_2O (entspr. 0,0215 Grm. H).

2. Angewandt 0,1665 Grm. Substanz; erhalten 17,6 Ccm. N. bei 14° und 749 Mm. Bar.

3. Angewandt 0,3492 Grm. Substanz; erhalten 38 Ccm. N. bei 11° und 746 Mm. Bar.

4. Angewandt 0,2100 Grm. Substanz; erhalten beim Glühen mit Aetzkalk und Fällen des Chlors mittelst Silbernitrats 0,0830 Grm. AgCl.

5. Angewandt 0,3528 Grm. Substanz; erhalten bei derselben Behandlung (wie 4) 0,1508 Grm. AgCl (entspr. 0.0373 Grm. Cl). Im Durchschnitt 10,22 % Chlor.

Nach diesen Zahlen hat das Product die empirische Zusammensetzung:

$$C_{20}H_{16}N_3OCl.$$

	Berechnet für $C_{20}H_{16}N_3OCl$.		Gefunden.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{20}	= 240	= 68,75 % C.	68,55	—	—	—	—
H_{16}	= 16	= 4,55 % H.	—	4,62	—	—	—
N_3	= 42	= 12,03 % N.	—	—	12.25	12.13	—
O	= 16	= 4,52 % O.	—	—	—	—	—
Cl	= 35,5	= 10,15 % Cl.	—	—	—	—	10,22
	349,5	100,00					

Nach dieser Zusammensetzung, sowie den Resultaten, welche die weiter unten folgenden Versuche ergaben, scheint diese neue Verbindung das salzsaure Salz des

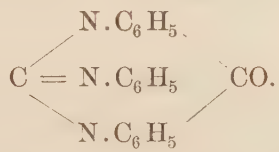
Carbonyltriphenylguanidins

zu sein, also eines Triphenylguanidins, in welchem an die Stelle zweier Atome Amid-Wasserstoff Carbonyl eingetreten ist:

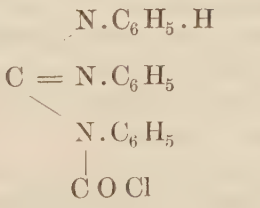
$$C(N.C_6H_5)\begin{cases} N.C_6H_5 \\ CO \\ N.C_6H_5 \end{cases}.HCl$$

Dass diese Formel die rationelle für umstehende Verbindung ist, wird bestätigt durch das Verhalten der letzteren gegen alkoholische Kalilauge und nascirenden Wasserstoff (aus Natriumamalgam): beide liefern mit dem salzsauren Carbonyltriphenylguanidin wieder Triphenylguanidin.

[An dieser Stelle mag der folgende, von E. Michler und W. Keller[1] ausgeführte Versuch angeführt werden. Obengenannte Forscher erhielten durch längere Einwirkung von Chlorkohlenoxydgas auf Triphenylguanidin, welches in Benzol gelöst war, einen aus Schwefelkohlenstoff leicht in farblosen Tafeln krystallirbaren Körper, der bei 134° C. schmolz. Nach den Zahlen der Analyse wurde er als ein „Harnstoff“ von der folgenden Formel angesprochen:



Durch Kochen mit Salzsäure oder Wasser wurde dieses Product nicht verändert, zerfiel hingegen bei stärkerem Erhitzen mit Salzsäure in Kohlensäure und Anilin. Das zurückgebliebene Pulver erwies sich als Carbanilid, während der salzsaure Auszug salzsaures Triphenylguanidin enthielt. Bei der trocknen Destillation des obigen Körpers resultirte Carbodiphenylimid und Anilin. Das der Bildung genannten „Harnstoffes“ jedenfalls vorgehende Chlorid



[1] Ber. Berl. chem. Ges. 14.2181.

konnten sie, trotz vieler Versuche, weder isoliren, noch so darstellen.]

Die Reaction, welche bei der Entstehung des salzsauren Carbonyltriphenylguanidins vor sich geht, geschieht durch die Wechselwirkung eines Moleküls Triphenylguanidin und zweier Moleküle Aethoxalylchlorid, wobei das neue Product, unter Abspaltung von Kohlenoxydgas, Salzsäure und (vielleicht) Oxaläther, gebildet wird. Dieser Vorgang lässt sich muthmasslich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C\,(N.C_6H_5)\begin{cases}NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{cases} + 2\begin{cases}CO.OC_2H_5\\CO.Cl\end{cases}$$

$$=$$

$$C\,(N.C_6H_5)\begin{cases}N.C_6H_5\\ \quad\begin{cases}CO\end{cases}.HCl\\N.C_6H_5\end{cases} + CO + HCl$$

$$+\begin{cases}CO.OC_2H_5\\CO.OC_2H_5\end{cases}$$

I. Einwirkung von salpetersaurem Silber auf salzsaures Carbonyltriphenylguanidin.

Da durch alkoholische Kalilauge, sowie durch die Einwirkung verschiedener anderer Reductionsmittel das Entfernen der Salzsäure, bezw. des Chloratoms, aus dem salzsauren Carbonyltriphenylguanidin nur unter völliger Zerlegung der Verbindung geschah, so wurde das Verhalten von Silbernitrat gegen dasselbe versucht.

Wird das salzsaure Salz des Carbonyltriphenylguanidins in Alkohol gelöst und zu der stark erwärmten Flüssigkeit in Weingeist gelöstes Silbernitrat hinzugefügt,

so fällt unter geringem Aufbrausen Chlorsilber nieder. Lässt man nach dem Abfiltriren desselben im dunklen Raum auskrystallisiren, so resultiren zwei verschiedene Producte: und zwar feine, weisse Nadeln und mit diesen gemengt grössere, compacte, gelblich gefärbte Krystalle von octaëdrischem Habitus. Man trennt beide Körper zuerst möglichst mechanisch, digerirt dann das zurückbleibende Gemenge mit Aether, in welchem die Nadeln leicht, die Octaëder nur spurenweise löslich sind.

A. Die Octaëder.

Salpetersaures Carbonyltriphenylguanidin.

Die Octaëder lösen sich leicht in Alkohol, sehr schwer in kochendem Wasser. Dieselben sind chlorfrei und schmelzen constant bei 185° C. Lässt man sie langsam aus Alkohol krystallisiren, so erhält man Krystalle von ziemlicher Grösse und vollkommener Durchsichtigkeit. Denselben hafteten noch Spuren von Silber an, welche aber zu gering waren, um die Analyse zu beeinflussen.

Die Substanz wurde zuerst über Schwefelsäure, dann bei 110° im Luftbad getrocknet.

Analyse:

1. Angewandt 0,2799 Grm. Substanz; erhalten 0,6534 Grm. CO_2 (entsp. 0,1782 Grm. C) und 0,1200 Grm. H_2O (entspr. 0,0133 Grm. H).
2. Angewandt 0,1821 Grm. Substanz; erhalten 0,4240 Grm. CO_2 (entspr. 0,1156 Grm. C) und 0,0770 Grm. H_2O (entspr. 0,0085 Grm. H)
3. Angewandt 0,2150 Grm. Substanz; erhalten 39,8 Ccm. N. bei 17° und 754 Mm. Bar.
4. Angewandt 0,2150 Grm. Substanz; erhalten 28 Ccm. bei 17° und 754 Mm. Bar.

Diesen Zahlen nach ist die Verbindung zusammengesetzt:

$$C_{20}H_{16}N_4O_4.$$

Berechnet für $C_{20}H_{16}N_4O_4$.			Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
C_{20} = 240	= 63,82 %	C.	63,66	63,42	—	—
H_{16} = 16	= 4.25 %	H.	4,66	4,75	—	—
N_4 = 56	= 14,88 %	N.	—	—	15,27	15,03
O_4 = 64	= 17,02 %	O.	—	—	-	—
376	99,97					

In der wässrigen Lösung dieses Körpers wurde durch die bekannte Reaction mittelst Eisenvitriol und concentrirter Schwefelsäure Salpetersäure nachgewiesen. Hieraus sowohl, als aus der Zusammensetzung ergiebt sich, dass das Produkt das

salpetersaure Salz des Carbonyltriphenylguanidins

$$C(N.C_6H_5)\begin{cases} N \\ \\ N \end{cases}\begin{cases} .C_6H_5 \\ CO \\ .C_6H_5 \end{cases} .HNO_3 \text{ ist.}$$

Das salpetersaure Carbonyltriphenylguanidin lieferte, mit concentrirter Salzsäure im Rohr eingeschlossen und bis auf 160° C. erhitzt, schöne lange, röthlich gefärbte Nadeln. Bei dem Oeffnen des Rohrs war nur ein schwacher Druck vorhanden und Kohlensäure bei den ausströmenden Gasen nicht nachweisbar. Das neugebildete Product roch stark nach Chlorphenol, löste sich leicht in Alkohol, ohne daraus Krystalle abzuscheiden. Augenscheinlich war durch das Erwärmen mit Alkohol eine Zersetzung eingetreten, da die anfangs röthliche Flüssigkeit allmählig eine tiefbraune Färbung, sowie einen intensiven Geruch nach Bittermandelöl annahm. Leider gingen zwei Röhren verloren und zu einer neuen Darstellung war nicht genügend salpetersaures Carbonyltriphenylguanidin vorhanden, weshalb eine weitere Untersuchung des Körpers unterbleiben musste.

B. Die Nadeln.

Die vom salpetersaurem Carbonyltriphenylguanidin getrennten Nadeln sind leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Sie sind chlorfrei und schmelzen bei 200° C.

Analyse:

1. Angewandt 0,1016 Grm. Substanz; erhalten 0,2558 Grm. CO_2 (entspr. 0,0697 Grm. C) und 0,0152 Grm. H_2O (entspr. 0,0050 Grm. H).

2. Angewandt 0,01567 Grm. Substanz; erhalten 15 Ccm. N. bei 16° nnd 751 Mm. Bar.

Das Produkt scheint Krystallwasser zu enthalten. Seine Zusammensetzung kann demgemäss ausgedrückt werden durch die Formel:

$$C_{15}H_{12}N_2O_2 + {}^1/_2H_2O.$$

Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O_2 + {}^1/_2H_2O$.			Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_{15}	= 180 =	68,96 % C.	68,60	—	—
H_{13}	= 13 =	4,98 % H.	—	4,92	—
N_2	= 28 =	10,72 % N.	—	—	11,02
$O_2{}^1/_2$	= 40 =	15,34 % O.	—	—	—
	261	100,00			

Ammoniak und Alkalien wirken auf diese Verbindung, selbst in ganz concentrirtem Zustande, nicht ein, ebensowenig verdünnte Säuren. Mit Platinchlorid war kein Doppelsalz zu erzielen.

Da die Ausbeute an diesem Product so gering ist, dass nur unbedeutend mehr, als zur Analyse nöthig, erhalten wurde, so mussten weitere Versuche unterbleiben. Identisch mit diesem Körper scheint der nächstfolgende zu sein.

II. Einwirkung von rother rauchender Salpetersäure auf salzsaures Carbonyltriphenylguanidin.

Setzt man zu salzsaurem Carbonyltriphenylguanidin rothe rauchende Salpetersäure, so löst sich dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur ohne bedeutende Reaction. Bei dem Erhitzen aber tritt dieselbe plötzlich sehr stürmisch auf. Unter starker Wärmeentwicklung entweichen grosse Mengen von Untersalpetersäure und salpetriger Säure, und es resultirt eine harte, harzähnliche Masse von rothbrauner Farbe. Dieses Product ist äusserst schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Um die Nitrirung nicht so weit gehen zu lassen, wendet man daher besser stark concentrirte, aber nicht rauchende Salpetersäure an. In diesem Fall ist die Einwirkung nicht so energisch, und als Endprodukt wird eine syrupöse, dunkelroth gefärbte Flüssigkeit erhalten, aus welcher durch Zusatz von Wasser ein bräunlicher Körper gefällt wird, welcher sich mit blutrother Farbe und unter starkem Geruch nach Nitrobenzol in viel kochendem absolutem Alkohol löst. Es gelang jedoch nicht, aus dieser Lösung ein krystallisirtes Product zu erhalten.

Digerirt man dieselbe längere Zeit mit Thierkohle, so wird sie etwas heller gefärbt, und bei dem Einengen des Alkohols werden unbedeutende Mengen feiner, weisser Nadeln erhalten, welche gewebeartig gelagert sind. Dieselben schmelzen um 200° C. und sind chlorfrei. In der salpetersauren Mutterlauge wurde Chlor nachgewiesen.

Die Ergebnisse der Analyse dieser Verbindung stimmen mit denen des vorher aufgeführten Körpers völlig überein.

Analyse:

1. Angewandt 0,1736 Grm. Substanz; erhalten 0,4363 Grm. CO_2 (entspr. 0,1189 Grm. C) und 0,0776 Grm. H_2O (entspr. 0,0086 Grm. H).

2. Angewandt 0,2093 Grm. Substanz; erhalten 19,8 Ccm. N. bei 18° und 762 Mm. Bar.

Nach diesen Zahlen hat die Verbindung die empirische Zusammensetzung:

$$C_{15}H_{12}N_2O_2 + {}^1/_2H_2O.$$

Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O_2 + {}^1/_2H_2O$.			Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_{15}	= 180	= 68,96 % C.	68,83	—	—
H_{13}	= 13	= 4,98 % H.	—	4,89	—
N_2	= 28	= 10,72 % N.	—	—	10,90
$O_2{}^1/_2$	= 40	= 15,34 % O.	—	—	—
	261	100,00			

Dieses Product ist genau wie das vorher aufgeführte, indifferent gegen Alkalien und Säuren. Die Ausbeute war sehr gering, weshalb zur näheren Untersuchung nicht genügend Material zur Verfügung stand.

Aus diesem Grunde ist es nicht gelungen, die Entstehung und Constitution des vorerwähnten und des in Rede stehenden Productes zu ermitteln.

Um einen Gesammtüberblick über die verschiedenen Wirkungsweisen des Aethoxalylchlorids zu gewinnen, seien die einzelnen Reactionen noch einmal kurz zusammengestellt.

I.

Auf **Diphenylsulfoharnstoff** wirkt Aethoxalylchlorid in der Weise ein, dass es, unter Spaltung in Kohlensäure und Chloräthyl, Carbonyl abgiebt, welches letztere an die Stelle von Anilid und eines, sich mit demselben zu Anilin verbindenden, Wasserstoffatomes tritt. Dadurch entsteht, unter Betheiligung zweier Moleküle Diphenylsulfoharnstoff, die Verbindung:

$$\begin{cases} CO.N \begin{cases} C_6H_5 \\ (CS.NH.C_6H_5)' \end{cases} \\ CS.NH.C_6H_5 \end{cases},$$

welche gemäss ihrer muthmasslichen Constitution

Thiocarbanilidothiooxanilid

genannt wurde.

Die Entstehung desselben veranschaulicht die nebenstehende Gleichung:

$$CS \begin{cases} NH.C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \end{cases} + \begin{cases} CO.OC_2H_5 \\ CO.Cl \end{cases}$$

$$CS \begin{cases} NH.C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$$

$$=$$

$$\begin{cases} CO.N \begin{cases} C_6H_5 \\ (CS.NH.C_6H_5)' \end{cases} \\ CS.NHC_6H_5 \end{cases} + CO_2 + C_2H_5Cl + NH_2C_6H_5$$

Dass die Constitution der aufgestellten Formel entspricht, wurde durch das Verhalten der Verbindung gegen salpetersaures Silber für sich oder in Gegenwart von Anilin bewiesen, in welchen Fällen Diphenylparabansäure, bezw. Oxalyltriphenylguanidin, entsteht.

II.

Die Reaction von Aethoxalylchlorid auf **Monophenylthioharnstoff** besteht darin, dass aus zwei Molekülen des letzteren die Elemente eines Moleküls Ammoniak (NH_2 + H) austreten, und zwei Wasserstoffatome durch Oxalyl (C_2O_2)" ersetzt werden; es resultirt die Verbindung, deren Constitution durch die Formel

$$N\begin{cases} H \\ CS.N.C_6H_5 \\ CS.N.C_6H_5 \end{cases}(C_2O_2)''$$

ausgedrückt wird. Sie wurde als

Oxalyldiphenyldithiobiuret

bezeichnet.

Ihre Entstehung erhellt aus nachstehender Gleichung:

$$CS\begin{cases} NH_2 \\ NH.C_6H_5 \end{cases} + \begin{cases} CO.OC_2H_5 \\ CO.Cl \end{cases}$$

$$CS\begin{cases} NH_2 \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$$

$$=$$

$$N\begin{cases} H \\ CS.N.C_6H_5 \\ CS.N.C_6H_5 \end{cases}(C_2O_2)'' + C_2H_5.Cl + NH_3 + H_2O.$$

III.

Durch Behandeln von **Monophenylharnstoff** mit Aethoxalylchlorid bilden sich zu gleicher Zeit zwei Producte, in grösserer Menge

Phenylcarboxäthylharnstoff = Phenylallophonsäureäther,

sodann als Nebenproduct

Monophenylparabansäure = Monophenyloxalylharnstoff.

Die Entstehung beider wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

$$a)\ CO\begin{cases} NH.C_6H_5 \\ NH_2 \end{cases} + \begin{cases} CO.OC_2H_5 \\ CO.Cl \end{cases} = CO\begin{cases} NH.C_6H_5 \\ NH.CO.OC_2H_5 \end{cases} + CO + HCl$$

b) $CO\begin{cases}NH.C_6H_5\\NH_2\end{cases} + \begin{cases}CO.OC_2H_5\\CO.Cl\end{cases} = CO\begin{cases}N.C_6H_5\\NH\end{cases}(C_2O_2)'' + C_2H_5.Cl + H_2O.$

Bei der ersten Reaction ist auffällig, dass hier Aethoxalylchlorid ganz analog dem Chlorkohlensäureäther einwirkt.

IV.

Mit **Diphenylharnstoff** giebt Aethoxalylchlorid in glatter Reaction Diphenylparabansäure, d. i. Diphenyloxalylharnstoff, indem an die Stelle zweier Wasserstoffatome des Diphenylharnstoffes Oxalyl $(C_2O_2)''$ tritt, also

$$CO\begin{cases}NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{cases} + \begin{cases}CO.OC_2H_5\\CO.Cl\end{cases} =$$

$$CO\begin{cases}N.C_6H_5.CO\\N.C_6H_5.CO\end{cases} + C_2H_5.Cl + H_2O.$$

V.

Auf **Triphenylguanidin** endlich wirkt Aethoxalylchlorid in der Weise ein, dass zwei Atome Wasserstoff des Guanidins durch Carboxyl ersetzt werden, wodurch

Carbonyltriphenylguanidin,

und zwar das salzsaure Salz desselben, resultirt, muthmasslich nach der folgenden Gleichung:

$$C(N.C_6H_5)\begin{cases}NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{cases} + \begin{cases}CO.OC_2H_5\\CO.Cl\\CO.OC_2H_5\\CO.Cl\end{cases} =$$

$$C(N.C_6H_5)\begin{cases}N.C_6H_5\\CO\\N.C_6H_5\end{cases}.HCl + CO + HCl + \begin{cases}CO.OC_2H_5\\CO.OC_2H_5\end{cases}$$

Durch die Einwirkung von Silbernitrat auf obiges Product wurde das salpetersaure Salz des Carbonyltriphenylguanidins erhalten.

Aus den oben zusammengestellten Reactionen ergiebt sich, dass das Aethoxalylchlorid auf analog constituirte Verbindungen in verschiedenster Weise einwirkt, dass es sogar in ein und dasselbe Product einerseits Carboxäthyl, andererseits Oxalyl einführt, und dass es ferner den Eintritt von Carbonyl an Stelle von zwei Atomen Wasserstoff bewirkt, unter Bildung complicirt zusammengesetzter Verbindungen. Jedenfalls beweisen diese Versuche die überaus mannigfaltige Reactionsfähigkeit des Aethoxalylchlorids.

Am Schlusse vorliegender Arbeit fühle ich mich gedrungen, meinen hochverehrten Lehrern, dem leider für die Wissenschaft allzufrüh entschlafenen Herrn Geheimrath Professor Dr. Kolbe sowie dem Herrn Professor Dr. von Meyer meinen aufrichtigsten und verbindlichsten Dank auszusprechen für das Wohlwollen, welches sie mir während meiner ganzen Studienzeit im Leipziger Universitätslaboratorium stets in reichem Maasse haben zu Theil werden lassen. Herrn Professor Dr. von Meyer besonders bin ich dadurch zu sehr grossem Dank verpflichtet, dass er mir nicht nur stets mit liebenswürdigster Bereitwilligkeit bei Vollendung der vorliegenden Arbeit rathend und helfend zur Seite gestanden, sondern auch anderweitig stets ein grosses Interesse für mich bethätigt hat.

Auch Herrn Professor Dr. Claus zu Freiburg sage ich für die Freundlichkeit, mit der er mir die Benutzung des dortigen Laboratoriums sowie der Bibliothek gestattete und für die Liebenswürdigkeit, die er mir bewiesen, meinen verbindlichsten Dank.